



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0031397**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80104458.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 D 3/80, C 08 L 33/14,**  
**C 08 F 20/38**

(22) Anmeldetag: 29.07.80

(30) Priorität: 10.11.79 DE 2945549

(71) Anmelder: Röhm GmbH, Kirschenallee,  
D-6100 Darmstadt (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **08.07.81**  
Patentblatt 81/27

(72) Erfinder: Quis, Peter, Dr., Pfannmüllerweg 26,  
D-6100 Darmstadt-Neu-Kranichstein (DE)  
Erfinder: Schroth, Theodor, Rheinstrasse 23,  
D-6097 Trebur (DE)

(54) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

(56) Flüssiges, durch UV-Strahlung härtbares Überzugs- und Bindemittel und Verfahren zu seiner Herstellung.

(57) Die Erfindung betrifft flüssige, durch UV-Strahlung in Gegenwart eines UV-Initiators härtbare Überzugs- und Bindemittel, die aus wenigstens einem Oligomeren erhältlich durch Addition von Schwefelwasserstoff oder von Bis- oder Polymer-Kaptonen an Polyacrylverbindungen bestehen.

**EP 0031397 A1**

BEZEICHNUNG GEÄNDERT  
siehe Titelseite

Flüssiges, durch UV-Strahlung härtbares Überzugs- und  
Bindemittel

5 Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der flüssigen, durch  
UV-Strahlung härtbaren Überzugs- und Bindemittel. Binde-  
mittel dieser Art werden in Druckfarben, Lacken und anderen  
Überzugsmischungen verwendet, weil sie gegenüber den her-  
kömmlichen, lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmischungen  
10 eine Reihe von Vorzügen haben. Da sie frei von organischen  
Lösungsmitteln sind und als Bindemittel nur hochsiedende,  
flüssige Verbindungen enthalten, sind sie geruchlos,  
nicht feuergefährlich und erfordern keine Vorrichtungen  
zum Absaugen von Dämpfen bei der Härtung.

15 Bekannte Bindemittel dieser Art sind ungesättigte Oligomere,  
die als styrolfreie Polyesterharze, Urethan-acrylate und  
Epoxy-acrylate bezeichnet werden. Urethan-acrylate ent-  
stehen bei der Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxy-  
20 alkylacrylaten. In analoger Weise lassen sich niedrig-  
molekulare Epoxidharze mit Acrylsäure zu Epoxy-acrylaten  
umsetzen. In allen Fällen erhält man Oligomere mit einem  
Molekulargewicht in der Größenordnung von 1000 oder mehr  
und mit einer oder mehreren polymerisierbaren Kohlenstoff-  
25 doppelbindungen pro Molekül. Bei der Einwirkung von UV-  
Strahlung in Gegenwart von geeigneten Beschleunigern tritt  
durch Polymerisation der ungesättigten Gruppen Härtung  
ein.

Die bekannten UV-härtbaren Bindemittel haben Nachteile, die ihre Anwendung begrenzen. Größtenteils handelt es sich um feste oder hochviskose Harze, die nicht allein als Bindemittel verwendet werden können; man muß sie zusammen mit flüssigen niedermolekularen Monomeren einsetzen. Ein weiterer Nachteil ist der verhältnismäßig hohe Preis, der auf die Anwendung teurer Ausgangsstoffe zurückzuführen ist. Einige dieser Harze sind nicht völlig farblos oder sie vergilben allmählich im ausgehärteten Zustand, was beispielsweise bei der Verwendung als Klarlack störend ist.

Man hat daher nach anderen Reaktionstypen gesucht, mit denen sich ungesättigte Oligomere auf einfache Weise aufbauen lassen. In der US-PS 2 759 913 wird die Polyaddition von Verbindungen mit mehreren reaktiven Wasserstoffatomen an Verbindungen mit mehreren aktivierten Doppelbindungen beschrieben. Zu den Verbindungen mit mehreren reaktiven Wasserstoffatomen zählen solche, die zwei oder mehr Amino-, Amido-, Hydroxy- oder Merkapto-Gruppen oder an Kohlenstoffatome gebundene aktivierte Wasserstoffatome enthalten. Als Verbindungen mit mehreren aktivierten Kohlenstoffdoppelbindungen werden hauptsächlich Acrylderivate von mehrfunktionellen Verbindungen, beispielsweise Diester von Glykolen oder Diamide von Diaminen, genannt. Im allgemeinen werden die Ausgangsstoffe in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, so daß lineare oder verzweigte Polymere ohne ungesättigte Gruppen entstehen. Erst bei einem stöchiometrischen Überschuß der ungesättigten Komponente könnten nach diesem Verfahrensprinzip auch ungesättigte, polymerisierbare Oligomere entstehen.

- .3 -

Ein Beispiel für derartige Oligomere sind die strahlungshärtbaren Additionsprodukte gemäß der DE-OS 23 46 424. Sie werden durch Michael-Addition von Aminen an mehrfach ungesättigte Acrylverbindungen hergestellt, wobei das  
5 stöchiometrische Verhältnis so gewählt wird, daß an jedes Molekül der mehrfach ungesättigten Acrylverbindung im Mittel ein Amin-Molekül addiert wird. Ziel dieses Vorgehens ist nicht die Oligomerisierung, sondern die Einführung von tertiären Aminogruppen, die einen vorteilhaften Einfluß  
10 auf das Polymerisationsverhalten ausüben sollen. Es wird ausdrücklich davor gewarnt, höher funktionelle Amine, insbesondere solche mit höheren Molekulargewichten, mit einem stöchiometrischen Überschuß der Polyacrylverbindung umzusetzen, da die erhaltenen Produkte häufig fest und  
15 daher nur schwer anzuwenden sind. Daher sind mehrfach ungesättigte flüssige Oligomere nach diesem Umsetzungsprinzip nicht zugänglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssige, durch  
20 UV-Strahlung härtbare Überzugs- und Bindemittel mit einer anwendungstechnisch günstigen Viskosität aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen herzustellen, wobei durch einen hohen Gehalt an ungesättigten Gruppen eine schnelle und vollständige Härtung durch UV-Strahlung erreichbar ist. Das  
Bindemittel soll farblos sein und auch nach der Härtung nicht  
25 vergilben. Weitere Voraussetzungen für den Einsatz als strahlungshärtendes Bindemittel ist Geruchlosigkeit und eine geringe bzw. völlig fehlende Flüchtigkeit.

30 Die Überzugs- und Bindemittel gemäß dem Hauptanspruch erfüllen

diese Forderungen. Durch die Beschränkung auf einen engen Molekulargewichtsbereich sind sie bei Raumtemperatur flüssig und verhältnismäßig niedrigviskos. Die niedrige Viskosität ist u.a. auf den verhältnismäßig unpolaren Charakter der Verbindungen zurückzuführen, während stärker polare Oligomere, an deren Aufbau Hydroxyl-, Amino-, Amido- oder Urethan-Gruppen beteiligt sind, die durch Wasserstoff-Brückenbildung oder Dipolwirkung stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkungs-kräfte entfalten, höherviskos oder fest sind.

10

Die gute Härtbarkeit durch UV-Strahlung ist durch ein niedriges Doppelbindungsäquivalentgewicht begründet. Darunter wird der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Zahl der ungesättigten Gruppen je Molekül verstanden.

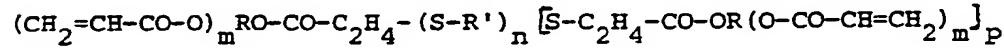
15

Im Falle, daß die Überzugs- und Bindemittel aus einem Gemisch von mehreren der formelmäßig gekennzeichneten Verbindungen besteht, wird der Quotient aus dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts und dem darauf berechneten mittleren Gehalt an Doppelbindungen ermittelt. Das Doppelbindungsäquivalentgewicht liegt unter 500 und vorzugsweise zwischen 120 und 250.

20

*comprendre au moins un*  
Die neuen Überzugs- und Bindemittel enthalten wenigstens ein Oligomeres der Formel

25



worin n = 0 oder 1,

30

m und p ganze Zahlen von 1 bis 3 sind mit der Einschränkung, daß  $p = p^n$  ist,  
R einen  $(m+1)$ -wertigen aliphatischen Rest

- .5 -

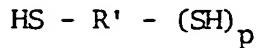
mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen

R' einen  $(p+1)$ -wertigen organischen Rest mit  
einem Molekulargewicht von 28 bis 600  
bedeuten

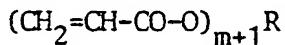
5

mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von höchstens 500 und einem Molekulargewicht zwischen 370 und 1000.

10 Die Oligomeren werden hergestellt durch die Addition von  
Schwefelwasserstoff oder von Bis- oder Polymermercaptanen der  
Formel  $H_2S?$



15 wobei R' und p die oben genannte Bedeutung haben, an Polyacrylverbindungen der Formel



20 Wenn Schwefelwasserstoff eingesetzt wird, ist  $n = 0$ , d.h. es ist keine Gruppe  $(S-R')$  vorhanden. Für diesen Fall gilt  $p = 1$ . Einen größeren Wert als 1 kann p nur haben, wenn für die Bildung des Oligomeren ein mehr als zweiwertiges Merkaptan eingesetzt wird. Dieser Sachverhalt wird durch die Bedingung  $p = p^n$  ausgedrückt, wonach p nur dann einen von 1 abweichenden Wert haben kann, wenn  $n = 1$  ist.

30

Schwefelwasserstoff ist die bevorzugte Bildungskomponente für die neuen Oligomeren. Da er bei der Umsetzung mit der Polyacrylverbindung unter der Einwirkung eines basischen Katalysators schnell und vollständig gebunden wird, hat das

Umsetzungsprodukt keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff, zumindest wenn es nach der Umsetzung noch einige Zeit in der Wärme einer Vakuumbehandlung unterzogen worden ist.

5 Zwei- oder mehrfunktionelle Merkaptane als Bildungskomponente für die Oligomeren haben gegenüber Schwefelwasserstoff den Vorteil, daß sie leichter und genauer dosiert werden können, jedoch den Nachteil eines höheren Preises. Vorzugsweise werden Di- oder Polymerkaptane eingesetzt, worin R' ein aliphatischer, bifunktioneller Rest ist. Es kann sich um einen reinen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest handeln, beispielsweise einen Butylenrest. Bevorzugt werden jedoch solche Reste R', die mehrere aliphatische Kohlenwasserstoffreste enthalten, welche untereinander durch Äther- (-O-) oder Estergruppen (-CO-O-) verknüpft sind. Die Merkapto-gruppen sind in diesem Fall jeweils an einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden. Beispiele für geeignete Bis- und Polymerkaptane sind

10

15

20 Dithioglykol  
Butylen-dithioglykol  
2,2'-Dimerkapto-diäthyläther  
Glykol-dimerkaptoacetat  
Glykol-dimerkaptopropionat

25 Trimethyloläthan-trithioglykolat  
Trimethyloläthan-trimerkaptopropionat  
Trimethylolpropan-trithioglykolat  
Trimethylolpropan-trimerkaptopropionat  
Pentaerythrit-tetrathioglykolat

30 Pentaerythrit-tetramerkaptopropionat.

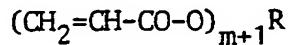
Die Reste R' haben ein Molekulargewicht von wenigstens 28 und höchstens 600. Bei den letzteren kann es sich beispielsweise um Polyäther- oder Polyester-Ketten handeln. Es kann vorkommen, daß nicht sämtliche Merkaptogruppen eines höherfunktionellen Merkaptans bei der Bildung des Oligomeren mit einer ungesättigten Acrylgruppe reagieren. In diesem Fall enthält der Rest R' noch eine oder mehrere freie Merkaptogruppen.

10 Die Bildung des Oligomeren findet unter der Einwirkung von basischen Katalysatoren unter milden Bedingungen statt. Umsetzungstemperaturen von 20 bis 70° sind im allgemeinen gut geeignet. Als basische Katalysatoren können z.B. 0,05 bis 1 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches) an Natrium- oder Kaliumhydroxid (in alkoholischer Lösung) oder 15 tertiäre aliphatische Amine, wie Triäthylamin oder Tributylamin eingesetzt werden. Es ist vorteilhaft, den Katalysator nach der Umsetzung durch eine äquivalente Menge einer Säure, wie z.B. Phosphorsäure, zu neutralisieren oder, im Falle von niedrigsiedenden Aminen, durch Entgasen im Vakuum zu verflüchtigen. Bei der Umsetzung legt man vorzugsweise die 20 Polyacrylverbindung in dem Umsetzungsgefäß vor und leitet den gasförmigen Schwefelwasserstoff bei der Reaktionstemperatur ein bzw. setzt das Merkaptan allmählich zu. Bei dieser 25 Arbeitsweise ist stets ein Überschuß der Polyacrylverbindung vorhanden, so daß die Merkaptogruppen schnell durch die ungesättigten Gruppen der Polyacrylverbindung abgesättigt werden können. Erst mit fortschreitender Umsetzung wird häufiger der Fall eintreten, daß eine Merkaptogruppe mit 30 einer Acrylgruppe eines bereits gebildeten Oligomeremoleküls

reagiert. Neben den formelmäßig dargestellten Oligomeren findet sich daher in der Regel ein gewisser Anteil von höheren Oligomeren. Häufig enthält das Umsetzungsprodukt mehrere verschiedene der formelmäßig dargestellten Oligomeren.

5

#### Die Polyacrylverbindungen der Formel



10 sind Ester der Acrylsäure von 2 bis 4-wertigen aliphatischen Alkoholen oder Ätheralkoholen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dazu gehören Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2- oder 1,4-Butylenglykol, Di-, Tri- und Tetraäthylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und andere. Die im Handel erhältlichen mehrfunktionellen Acrylester sind als technische Produkte häufig Gemische von verschiedenen Estern. Bei den Estern von drei- oder mehrfunktionellen Alkoholen sind manchmal nicht sämtliche Hydroxylgruppen verestert. Die mehrfunktionellen Acrylester werden mit dem Schwefelwasserstoff oder dem mehrfunktionellen Mercaptan in einem Molverhältnis umgesetzt, daß auf jedes Äquivalent des an Schwefel gebundenen Wasserstoffes wenigstens 1 Mol des mehrfunktionellen Acryesters entfällt. Ein begrenzter Überschuß des mehrfunktionellen Acryesters ist nicht von Nachteil, weil das Doppelbindungsäquivalentgewicht des Bindemittels herabgesetzt, die Viskosität erniedrigt und die Bildung von höheren Kondensationsprodukten unterdrückt wird. Der Anteil an nicht umgesetzten mehrfunktionellen Acrylestern in dem Bindemittel kann beispielsweise bis zu 50 Gew.-% betragen. Sofern diese Ester flüchtig sind und einen störenden Eigengeruch haben,

- .9 -

sollte ihr Anteil deutlich unter dieser Grenze gehalten werden.

5 Die formelmäßig gekennzeichneten Oligomeren haben ein Molekulargewicht zwischen 370 und 1000. Oligomere von höherem Molekulargewicht sind hochviskos oder fest und deshalb als Bindemittel nicht geeignet. Die erfundungs-  
10 gemäßen Überzugs- und Bindemittel sind bei Raumtemperatur flüssig; ihre Viskosität bei 20°C soll 100.000 mPa s nicht überschreiten. Die bevorzugte Viskosität beträgt 5000 bis 70.000 mPa s bei 20°C, gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter.

15 Für die Aushärtung der neuen Überzugs- und Bindemittel unter der Einwirkung von UV-Strahlung kann jeder bekannte UV-Initiator eingesetzt werden. Gebräuchliche UV-Initiatoren sind z.B.:

20 Benzophenon  
Benzoinäther  
ω-halogenierte Ketone, z.B. Trichloracetophenon  
Benzildialkylketale  
Thioxanthonderivate  
Hydroxyalkylphenone  
25 Diäthoxyacetophenon.

30 Die Initiatoren werden in den gebräuchlichen Mengen eingesetzt, die in der Regel zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% liegen. Die Härtung wird mit UV-Strahlung von 250 bis 400 nm ausgelöst und kann beispielsweise mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe erzeugt werden. Die für die

- .10 -

vollständige Aushärtung erforderliche Bestrahlungsdauer  
beträgt bei nicht-pigmentierten Überzügen je nach Schicht-  
dicke 0,1 bis 10 sec. Pigmentierte Systeme erfordern  
eine wesentlich längere Bestrahlungsdauer. Die Härtung  
5 kann an Luft durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel und Bindemittel können  
nach Zugabe eines UV-Initiators ohne sonstige Zusätze zur  
Herstellung klarer Überzüge eingesetzt werden. Häufig  
10 werden sie mit anderen Bindemitteln kombiniert, vor allem  
mit solchen, die ebenfalls durch UV-Strahlung härtbar sind.  
Als Beispiele wurden bereits mehrwertige Acrylester genannt.  
Sie können aus einem bei der Herstellung der Oligomeren ange-  
wendeten Überschuß stammen oder nachträglich zugegeben werden.  
15 Auch andere radikalisch polymerisierbare hochsiedende mono-  
oder polyfunktionelle Monomere, die mit den Oligomeren misch-  
bar sind, können mitverwendet werden, beispielsweise Alkoxy-  
alkylacrylate oder Methylenbisacrylamid. Diese nied-  
molekularen Verbindungen haben viel niedrigere Viskositäten  
20 als die Oligomeren und können zur Einstellung der Viskosität  
der Gesamtmischung zugesetzt werden.

Durch Zusatz von Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und/oder  
weiteren üblichen Hilfsstoffen erhält man Lacke, Druckfarben  
25 oder Beschichtungsmassen für viele Zwecke. Je nach den ver-  
wendeten Zusätzen ergeben sie glänzende, halbmatte oder  
matte Überzüge.

Die neuen Überzugs- und Bindemittel werden im allgemeinen in  
30 einer Schichtdicke von 0,5 bis 20 µm auf das zu beschichtende  
Substrat aufgetragen und in der Regel unmittelbar danach ge-  
härtet. Jede gebräuchliche Auftragstechnik ist anwendbar, z.B.  
Spritzen, Gießen, Tauchen, Walzenauftrag, Rakelauftrag oder

- .11 -

Drucken. Als Substrate kommen alle festen Werkstoffe in  
Betracht, insbesondere flächige Werkstoffe. Nach der Härtung  
sind geschlossene Überzüge häufig ziemlich spröde und eignen  
sich in diesem Falle vorwiegend für Substrate von begrenzter  
5 Biegsamkeit. Zu den geeigneten Substraten gehören unter  
anderem Metalle, wie Stahl, Aluminium oder Kupfer, insbe-  
sondere in Form von Blechen oder Folien, Holz in Form von  
Sperrholz, Furnieren oder Spanplatten, Papier, Karton,  
10 Pappe, Kunststoffe in Form von Tafeln, Formkörpern oder  
Folien, wo sie z.B. die Funktion einer Weichmachersperre  
erfüllen können.

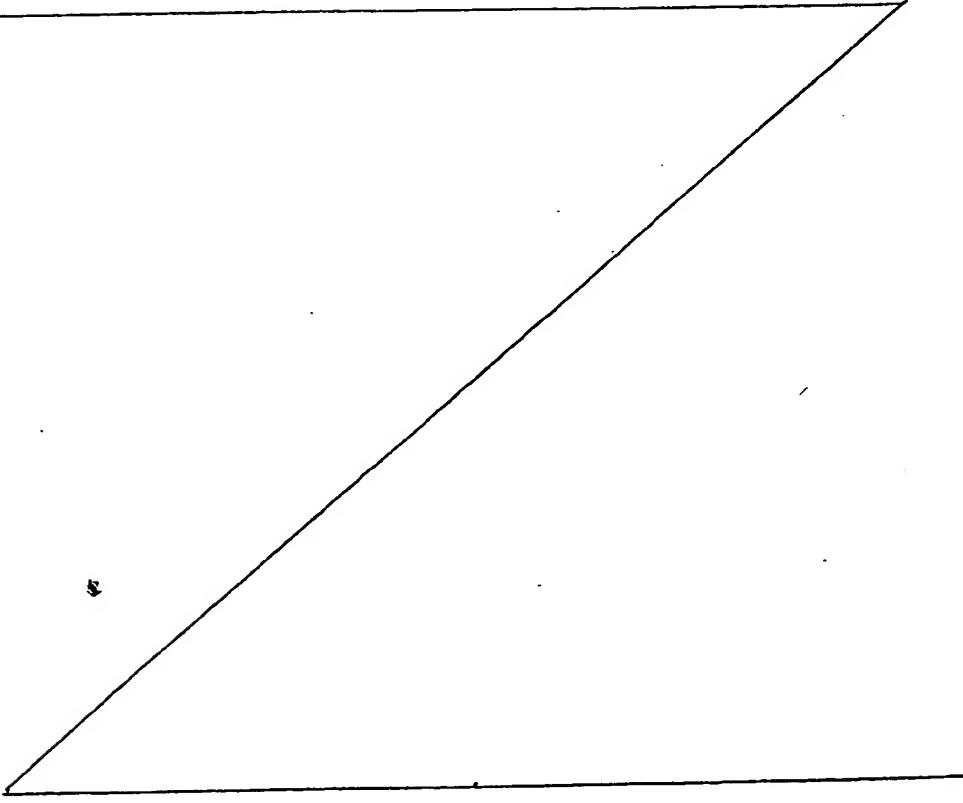
---

15

20

25

30



- .12 -

Beispiel 1

296 g Trimethylolpropantriacrylat werden im Reaktionskolben vorgelegt und auf 50°C erhitzt. Schon während der Aufheizphase wird Schwefelwasserstoff zur Sättigung eingeleitet.

5 Nach kontinuierlicher Zugabe von 0,56 g äthanolischer Natriumhydroxidlösung als Katalysator nimmt die Absorption von Schwefelwasserstoff zu und die Reaktionstemperatur steigt über 60°C an.

10 Der günstigste Temperaturbereich liegt zwischen 53 und 55°C. Nach 3 - 4 Stunden sind 11,2 l Schwefelwasserstoff umgesetzt. Das viskose Addukt wird noch 1 Stunde bei 70°C gerührt und nach Zugabe von 3 g 85 %iger Phosphorsäure im Wasserstrahlvakuum bei max. 70°C entgast.

15 Viskosität: 23.500 mPa s (23°C)  
Geruch: esterartig  
Aussehen: honiggelb, fast klar.  
Schwefelgehalt: 4,5 %

20

Beispiel 2

Durchführung wie Beispiel 1.

Ansatz: 226 g 1,6-Hexandioldiacrylat  
25 11,2 l Schwefelwasserstoff  
4,0 ml Triäthylamin  
Viskosität: 18 sec im 4 mm-DIN-Becher (23°C)  
Geruch: geruchlos  
Aussehen: leicht gelb, klar  
30 Schwefelgehalt: 6,0 %

Beispiel 3

Durchführung wie Beispiel 1.

Ansatz: 251 g Pentaerythrittetraacrylat (3,3  
5 Acrylatgruppen pro Molekül)  
9,0 l Schwefelwasserstoff  
4,5 ml Triäthylamin  
Viskosität: 68.000 mPa s (23°C)  
Geruch: geruchlos  
10 Aussehen: farblos, klar  
Schwefelgehalt: 3,8 %

Beispiel 4

200 g Trimethylolpropantriacrylat werden zusammen mit 0,4 ml  
15 Triäthylamin vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 24,2 g  
Pentaerythrit-tetrakis-merkaptoessigsäureester zugetropft.  
Nach Erreichen der max. Reaktionstemperatur von 35°C wird  
2 Stunden bei 50°C gerührt, anschließend 13 g 2-Hydroxypropyl-  
20 acrylat zusammen mit 0,4 ml Triäthylamin bei 50°C zugetropft  
und anschließend noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

Dem viskosen Produkt werden 0,8 g 85 %ige Phosphorsäure zugesetzt.

25 Viskosität 7.100 mPa s (23°C)  
Aussehen: braun, klar

Anwendungsbeispiele

Die nach den obigen Beispielen hergestellten Überzugs- und  
30 Beschichtungsmittel, ggf in Kombination mit anderen härtbaren

Monomeren oder Pigmenten werden, soweit nachstehend nicht anders angegeben, mit 5 Gew.-%, bezogen auf das Binde-  
mittel, Benzildimethylketal als UV-Initiator versetzt und  
in einer Schichtdicke von etwa 10  $\mu\text{m}$  auf Kunstdruckpapier  
5 aufgerakelt und beim Durchlaufen unter zwei Quecksilber-  
Hochdrucklampen mit einer Leistung von 80 Watt /cm ge-  
härtet. Durch allmähliche Steigerung der Durchlaufge-  
schwindigkeit wird jeweils die höchste Geschwindigkeit  
( $v_{\max}$ ) ermittelt, mit der noch trockene und harte Filme  
10 entstehen.

Beispiel 5: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

$$v_{\max} = 100 \text{ m/min.}$$

15 Beispiel 6: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1  
10 Teile Trimethylolpropantriacrylat.  
 $v_{\max} = 80 \text{ m/min.}$

Beispiel 7: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1  
10 Teile 1,6-Hexandioldiacrylat

20  $v_{\max} = 60 \text{ m/min.}$

Beispiel 8: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

10 Teile 2-Hydroxypropylacrylat

$$v_{\max} = 70 \text{ m/min.}$$

25 Beispiel 9: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 3  
 $v_{\max} = 130 \text{ m/min.}$

30 Beispiel 10: 70 Teile Oligomeres aus Beispiel 3  
30 Teile Trimethylolpropantriacrylat  
 $v_{\max} = 80 \text{ m/min.}$

- 15 -

Beispiel 11: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 4

$v_{max}$  = 100 m/min.

Beispiel 12: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

5 10 Teile Gelbpigment (Irgalith Gelb BAW)  
Schichtdicke 2 - 4  $\mu\text{m}$   
 $v_{max}$  = 90 m/min.

Beispiel 13: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

10 10 Teile Blaupigment (Sandorinblau 2 GLS)  
Schichtdicke 2 - 4  $\mu\text{m}$   
 $v_{max}$  = 60 m/min.

Beispiel 14: 50 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

15 50 Teile Titandioxid  
11 Teile UV-Initiatorsystem aus 2-Isopropyl-  
thioxanthon, Dimethylneopentanolamin  
und Hydroxybenzophenon  
Schichtdicke 1 - 2  $\mu\text{m}$  -  $v_{max}$  = 150 m/min  
20 Schichtdicke 15 - 20  $\mu\text{m}$  -  $v_{max}$  = 150 m/min.

Das in Beispiel 14 verwendete System aus einem Thioxanthon-  
derivat, einem anderen üblichen UV-Initiator und einem  
sekundären oder tertiären Amin ist für hochpigmentierte Über-  
zugsmassen besonders vorteilhaft.  
25

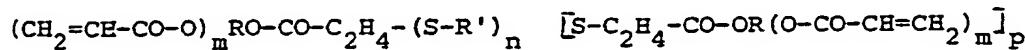
Flüssiges, durch UV-Strahlung härtbares Überzugs- und Bindemittel

ELEKTRONENBLITZANMELDERT  
Schein Theorie

Patentansprüche

*liquide*      *UV-härtbar*

1. Flüssiges, durch UV-Strahlung in Gegenwart eines UV-  
*Initiators* härtbares Überzugs- und Bindemittel bestehend aus  
aus wenigstens einem Oligomeren der Formel



*in cui*      *worin n = 0 oder 1, numeri interi da 1 a 3*      *uft. condizionata*

*m und p* ganze Zahlen von 1 bis 3 sind, mit der

Einschränkung, daß  $p = p^n$  ist,

*R* einen  $(m+1)$ -wertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

*R'* einen  $(p+1)$ -wertigen organischen Rest mit einem Molekulargewicht von 28 bis 600 bedeuten,

mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von höchstens 500 und einem Molekulargewicht zwischen 370 und 1000.

2. Überzugs- und Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Rest *R'* aus einem Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aus mehreren derartigen, untereinander durch Äther- oder Estergruppen verbundenen Resten besteht.

3. Überzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzlichen Bestandteil einen UV-Initiator enthält.

4. Überzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche härtbare

Komponente hochsiedende radikalisch polymerisierbare  
Monomere enthält.

5. Überzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 4,  
gekennzeichnet durch eine Viskosität von 5000 bis  
70.000 mPa s bei 20°C.

10. Überzugs- und Bindemittel nach Anspruch 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als UV-Initiator eine Kombination aus einem  
Thioxanthon-Derivat, einem anderen üblichen UV-Initiator  
und einem sekundären oder tertiären Amin angewendet wird.

15. Verfahren zur Herstellung eines UV-härtbaren Überzugs-  
und Bindemittels gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man Schwefelwasserstoff oder ein mehrfunktionelles  
Merkaptan der Formel

HS - R' [SH]<sub>p</sub>,

20. worin R' und p die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung  
haben, in Gegenwart eines basischen Katalysators mit  
einem mehrfunktionellen Acrylester der Formel

$(CH_2=CH-CO-O)_{m+1}R,$

25. worin m und R die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,  
umsetzt, wobei je Moläquivalent des an Schwefel gebundenen  
Wasserstoffs wenigstens ein Mol des mehrfunktionellen Acryl-  
esters eingesetzt wird.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0031397  
Nummer der Anmeldung  
EP 80104458.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>DE - A1 - 2 533 125 (BAYER AG) + Patentansprüche; Seiten 1-4; Beispiel 1 + --</p> <p>DE - A1 - 2 737 406 (BAYER AG) + Patentansprüche; Seite 3 - Seite 7, Zeile 8; Beispiele + -----</p>	1,3,7	C 09 D 3/80 C 08 L 33/14 C 08 F 20/38
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
			C 09 D C 08 L 33/00 C 08 F 20/00 C 08 F 120/00 C 08 F 2/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort  WIEN	Abschlußdatum der Recherche  15-01-981	Prüfer  PAMMINGER	

THIS PAGE BLANK (USPTO)